

明 細 書

ヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤及びその製造方法並びにその用途

技術分野

- [0001] 本発明は、比較的 low 分圧下における常温での水分吸着量が大きく、且つ比較的低温で吸着水分を容易に脱離するヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤、および、その製造方法に関する。
- [0002] 本発明は、さらに、このような熱的特性を有するヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤を利用する空調機、カーエアコン、冷蔵庫、冷凍機、冷凍庫、製氷機、冷水機、低温貯蔵庫、電子機器冷却装置、コンピューターCPU冷却装置、温水機、保温貯蔵庫、乾燥機、凍結乾燥機、脱水機、などのヒートポンプシステム、およびこのような特性を有するゼオライトを用いたオープンサイクル水分吸脱着システムおよびそれを利用する除湿機、除湿冷房機、除湿空調機などに関する。

背景技術

- [0003] 吸着剤を利用したヒートポンプのアイデアは古くから提案されており、例えば、天然ゼオライトを用いた水の吸着熱による温熱の利用と、太陽熱による脱水後、水分吸着時の水の蒸発潜熱による冷熱利用システムが提案されている（非特許文献1および非特許文献2参照。）。
- [0004] Mgイオンなどの二価金属イオンを交換したゼオライトを用いたヒートポンプシステムが提案されている（特許文献1参照。）。ヒートポンプシステムを有効に活用するためには、水分吸着熱が大きいことと同時に、水の蒸発潜熱を効率的に冷熱に変換することが大きなポイントである。そのためには、常温付近における吸着量が大きく、且つ例えば150℃以下のより低い再生温度では吸着量が大きく低下する、いわゆる有効吸着量の大きいゼオライトほど利用価値が高いと言える。しかしながら、上記公知文献のゼオライトは、常温付近の吸着量は大きいものの比較的低い150℃以下の再生温度でも吸着量が大きく、有効吸着量は小さい。
- [0005] 除湿空調用および揮発性有機物除去用に有効なゼオライトとして、希土類交換FA

U型ゼオライトや安定化FAU型ゼオライトが提案されている(特許文献2-6参照。)。
。しかしながら、希土類交換ゼオライトや安定化FAU型ゼオライトの有効吸着量は十分とは言えず、また高価であるためその用途が自ずから限定される。

特許文献7には、FAU型構造を有するゼオライトを含むヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤が記載されているが、特に、実際にゼオライト-水系ヒートポンプシステム用吸着剤やオープンサイクル水分吸脱着システム用吸着剤に要求される水分吸脱着量の検討が不十分であり、特許文献の実施例に記載されるゼオライトの吸着特性では実用化には不十分である。

[0006] 非特許文献1: D. I. Tchernev著、「Natural Zeolites」、(英国)、Pergamon Press社出版、1978年発行、479-485頁(480頁左1行-482頁左28行)

非特許文献2: D. I. Tchernev著、「Proceedings of 5th International Zeolite Conference」、(英国)、Heyden社出版、1978年発行、788-794頁(788頁左1行-790頁左27行)

特許文献1: 特開2001-239156号公報(第3項16行-第4項43行)

特許文献2: 米国特許5503222号明細書(第4段56行-第5段22行)

特許文献3: 米国特許5512083号明細書(第7段6行-第7段34行)

特許文献4: 米国特許5518977号明細書(第6段43行-第6段50行)

特許文献5: 米国特許5535817号明細書(第5段38行-第5段45行)

特許文献6: 米国特許5667560号明細書(第6段31行-第6段39行)

特許文献7: 特開2002-028482号公報(第3段17行-第3段43行)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、従来技術の問題点を解決するために、常温・低圧における水分再吸着量が従来のゼオライトと同等程度に大きく、且つ、150℃以下の比較的低い再生温度における吸着量が小さい、いわゆる有効吸着量の大きいヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤を提供することにある。

[0008] 本発明の他の目的は、上記ゼオライトを含む吸着剤を利用したヒートポンプシステムや水分吸脱着システムなどの応用機器を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは従来技術の問題点を解決するために、ゼオライトの構造、組成、交換性陽イオン種との組合せ、加熱処理条件、および水分吸着・脱離特性について鋭意検討を重ねた結果、常温・低圧における水分吸着量が従来のゼオライトと同等程度に大きく、且つ150℃以下の比較的低温加熱により従来のゼオライトより脱水量が大きいゼオライトを見出した。さらに、このゼオライトをヒートポンプシステムに応用すると、水分吸着時の吸着熱による温熱発生量と、水の蒸発潜熱による冷熱発生量が共に大きくなることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。
- [0010] かくして、本発明によれば、25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量が28重量%以上であり、且つ、25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量と100℃・水蒸気分圧15Torrにおける水分吸着量との差が15重量%〜25重量%であることを特徴とするヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤が提供される。
- [0011] さらに、本発明によれば、ゼオライト中の交換性陽イオンをイオン交換した後、空気もしくは窒素気流下、または水蒸気存在下、加熱処理することを特徴とする上記のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤の製造方法が提供される。

発明の効果

- [0012] 本発明のゼオライトを含む吸着剤は、ゼオライトー水系ヒートポンプシステム、およびオープンサイクル水分吸脱着システムに用いることができる。これらのゼオライトー水系ヒートポンプシステム、およびオープンサイクル水分吸脱着システムは、再生用熱源として低温排熱、コジェネレーション排熱、深夜電力、太陽熱、地熱、温泉熱などを用いることが可能であり、且つ有害物質を生成しないため、環境負荷が小さく、経済的にも優れている。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の吸着剤を用いたゼオライトー水系ヒートポンプ装置の一例を示す概略図
- [図2]本発明の吸着剤を用いたゼオライト除湿ローターの一例を示す概略図
- [図3]ゼオライト水分吸着等温線の一例

符号の説明

- [0014]
1. ゼオライト充填槽
 2. ゼオライトベッド
 3. コンデンサー
 4. 貯水槽
 - 5、5'. バルブ
 6. 温度、圧力センサー
 7. 温熱取り出し
 8. 冷却水
 9. 冷熱取り出し
 10. 真空ポンプ
 11. 再生ヒーター
 12. 含湿空気
 13. フィルター
 14. ファン
 15. 除湿空気
 16. 除湿ローター

発明を実施するための最良の形態

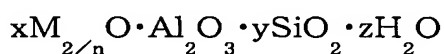
- [0015] 本願発明のヒートポンプ用ゼオライト含有吸着剤は、25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量が28重量%以上であり、且つ25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量と100℃・水蒸気分圧15Torrにおける水分吸着量との差が15重量%〜25重量%であることに特徴付けられる。特許文献7で用いられている室温での水分飽和吸着状態から加熱した際の水分脱離量に換算すると、本発明のゼオライトは、100℃まで加熱した時の水分脱離量が9重量%以上、200℃まで加熱した時の水分脱離量が20重量%以上、100〜200℃までの水分脱離量の差が10重量%以上とさらに限定されたものであり、特に150℃以下の低温における水分脱離量が大きいこと、すなわち再生温度を低下できるという特長を有する。

- [0016] 本発明のゼオライトは、25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量が28重量%

以上であり、好ましくは29重量%以上であり、より好ましくは30重量%以上であり、低水蒸気分圧下においてこれまでの水分吸脱着剤とほぼ同等の水分吸着特性を有している。

[0017] また、25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量と100℃・水蒸気分圧15Torrにおける水分吸着量との差が15重量%～25重量%、好ましくは17重量%～25重量%、より好ましくは19重量%～25重量%であり、ゼオライトー水系ヒートポンプ用吸着剤およびオープンサイクル水分吸脱着システム用吸着剤に要求される大きな有効吸着量を有しており、ヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤として好適である。

[0018] ゼオライトは多孔質結晶性アルミノ珪酸塩であり、一般式



(ここで、nは陽イオンMの原子価、xは0.8～1.2の範囲の数、yは2以上の数、zは0以上の数)で表される。ここで陽イオンMは、アルミノ珪酸塩骨格の負電荷を補償するために結合している。一般的には、交換性陽イオンMはアルカリ金属やアルカリ土類金属および／または有機陽イオンであるが、他の金属陽イオンと容易に交換することができる。また、鉱酸類で処理するか、あるいはアンモニウム塩でイオン交換したアンモニウム型を熱処理してプロトン型として使用する場合もある。ゼオライトの骨格構造は、珪素およびアルミニウムを中心として4つの酸素が配位した四面体が酸素を共有して三次元的に規則正しく結合したものである。その結晶構造は粉末X線回折図で特徴づけられ、数多くの種類が公知である。ゼオライトはその構造中に約3～10オングストロームの大きさの細孔を有しており、その細孔径と細孔構造はゼオライトの種類により特徴づけられる。

[0019] 上記式の中でzの値が大きいほど水分吸着容量が大きいといえるが、ゼオライトは親水性の強い物質であり、高温まで加熱しないと吸着した水分は容易に脱離しない。このようなゼオライトの性質はゼオライトの種類、Si/Al比の変化、イオン交換などによって多少の変化はあるものの、常温付近における吸着量の大きいものは高温でも吸着量は大きく、常温付近における吸着量と再生温度における吸着量の差を大きく拡大することは非常に困難であった。

[0020] ゼオライトー水系ヒートポンプシステムの原理は、脱水されたゼオライト吸着剤に水

分が吸着されるときに発生する吸着熱を温熱として利用し、また、吸着する水が蒸発する時の蒸発潜熱を冷熱として利用するものである。このシステムは、深夜電力などの未利用エネルギー、ボイラー排熱や工場排熱などの低温排熱、および太陽エネルギーや地熱、温泉熱などの自然エネルギーなどを有効に利用するために考案されたものであり、熱源としては一般的に150℃以下の比較的低温のものが用いられる。

[0021] ゼオライトヒートポンプにより冷房、または暖房を行う場合の工率は以下の式によって求められる。

$$\text{冷房工率 } P_c = (W \times Q \times H_c) / T \times f$$

$$\text{暖房工率 } P_h = (W \times Q \times H_h) / T \times f$$

P_c : 冷房工率 (kJ/sec = kW)

P_h : 暖房工率 (kJ/sec = kW)

W: 1吸着工程で使用される吸着剤重量 (kg)

Q: 吸着時と再生時の水分吸着量の差 (kgH₂O/kg吸着剤)

H_c : 水の蒸発潜熱 (kJ/kgH₂O)

H_h : 水の吸着熱 (kJ/kgH₂O)

T: 吸着工程と再生工程の切り替え時間 (sec)

f: 熱交換効率 (-)

したがって、他の条件が全て同じであるならば、吸着時と再生時の水分吸着量の差Qが大きいものほど工率が良いことになる。水分吸着等温線で比較する場合は、常温付近で比較的低温水蒸気分圧下での吸着量と150℃以下の再生温度で比較的高温水蒸気分圧下での吸着量の差が大きいものほど効率良く使用できる。

[0022] ゼオライトー水系ヒートポンプシステムは通常、密封真空系であり、吸着剤が常温付近において多量の水を吸着することによって水の蒸発潜熱を冷熱として取り出す。その際、貯水槽内の水の温度は0℃付近まで低下するよう設計されることも多々ある。0℃付近における水の飽和蒸気圧は約5Torrと低く、吸着剤はこのような相対湿度が低い条件下でも大量の水を吸着することが要求される。また、ヒートポンプシステムでは他機関の排熱や自然エネルギーを再生エネルギーとして利用するため、150℃以下の比較的低い再生温度において水を脱着しなければならない。この脱着した水分

を凝縮して貯水槽へ戻す際の凝縮水の温度は室温付近であり、水蒸気圧は吸着時よりも高い。用途およびシステムの使用条件に依存して変わるが、水蒸気圧は10〜50Torrと想定される。したがって、本発明においてはゼオライトー水系ヒートポンプシステムに使用されるゼオライトを含む吸着剤の水分吸着特性を25℃・水蒸気分圧5Torrと100℃・水蒸気分圧15Torrにおける吸着量の差を基準とした。以下、この吸着量の差を単に有効吸着量と呼ぶ。

- [0023] ゼオライトー水系ヒートポンプ装置の一例の概略図を図1に示す。
- [0024] 図1において、ゼオライト充填槽1にはゼオライトベッド2が配設される。ゼオライトベッド2と貯水槽4とはパイプで結ばれ、その途中には、冷却水8が循環するコンデンサー3が設けられ、それぞれの間にはバルブ5および5'が設置される。また、ゼオライト充填槽1およびコンデンサー3および貯水槽4にはそれぞれ温度、圧力センサー6が設置される。パイプは真空ポンプ10に接続している。
- [0025] 真空ポンプ10によりヒートポンプ系内を真空排気する。ゼオライト充填槽1内のゼオライトベッド2を加熱し、ゼオライトを脱水せしめる。加熱により発生した水蒸気は、冷却水8が循環せるコンデンサー3で冷却され、凝縮した水は貯水槽4に貯えられる。
- [0026] バルブ5および／または5'を閉じた後、ゼオライトベッド2は水道水などで冷却される。再びバルブ5および／または5'を開くと貯水槽4内の水が蒸発し、ゼオライトが水を吸着する。このとき、ゼオライトは吸着熱として温熱を発生し、貯水槽内の水は蒸発潜熱を奪われて冷熱を発生する。発生した温熱および冷熱はそれぞれ温熱取り出し7および冷熱取り出し8から回収される。以上のサイクルにより温冷熱を繰返し取り出すことができる。
- [0027] オープンサイクル水分吸脱着システムにも常温付近で多量の水を吸着し、比較的低い温度で再生できる吸着剤が望まれており、同様の基準で吸着剤を評価しても差し支えない。オープンサイクル水分吸脱着システム用のゼオライト除湿ローターの一例の概略図を図2に示す。湿分を含んだ空気12はフィルター13をとおり、ゼオライトを含む吸着剤が充填された除湿ローター16に入る。除湿ローター16内のゼオライトを含む吸着剤で湿分が除かれた空気15はファン14により系外に排出される。吸湿したゼオライトを含む吸着剤は、再生ヒーター11からの乾燥加熱空気によって再生さ

れる。

[0028] 本発明に用いられるヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤の中で好ましいものはFAU型構造を有するものであり、またFAU構造中にプロトンを含め2種以上の交換性陽イオンが含まれるものが好ましい。ヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤の格子定数は24.530から24.625オングストロームであることが好ましい。更に加熱処理または水蒸気加熱処理したゼオライトを含む吸着剤が好適に使用される。

[0029] 本発明に用いられるヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤の中では、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3以上のFAU型ゼオライトおよびその修飾品が好ましい。

[0030] ゼオライト中の交換性陽イオンは、プロトンおよび Na^+ からなるか、または、プロトン、 Na^+ および、 Na^+ 以外の一価金属イオンおよび二価金属イオンの中から選ばれた少なくとも一種の金属イオンからなる。すなわち、交換性陽イオンは、以下の4通りを含んでいる。

1. プロトンおよび Na^+
2. プロトン、 Na^+ および Na^+ 以外の一価金属イオン
3. プロトン、 Na^+ および二価金属イオン
4. プロトン、 Na^+ 、 Na^+ 以外の一価金属イオンおよび二価金属イオン

一価金属イオンは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ などのアルカリ金属など、二価金属イオンは Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} などのアルカリ土類金属や Mn^{2+} 、 Zn^{2+} などの4、6-12族金属などである。これらの交換性陽イオン種は一種類のみでは効果がなく、プロトンおよび Na^+ であるか、または、プロトン、 Na^+ および、 Na^+ 以外の一価金属イオンおよび二価金属イオンの中から選ばれた少なくとも一種の金属イオンのいずれかである。 Na^+ 以外の一価金属イオンおよび二価金属イオンは一種類である必要はなく、二種類以上の金属イオンの混合物でもよい。

[0031] プロトンと Na^+ および三価金属イオンの組合せは、ヒートポンプシステムのモデル脱着条件である100℃・水蒸気分圧15Torrでの吸着量が一価・二価金属イオンの組合せの場合と同等であるが、モデル吸着条件である25℃・水蒸気分圧5Torrでの吸着量も小さく、結果として有効吸着量が小さい。三価金属はイオン交換し難く、且つそれ自体が高価なものが多く、これらのイオンを用いる利点はない。

- [0032] プロトンはアンモニウムイオン交換した後、加熱処理によって NH_3 を脱離させ、導入してもよい。単純な加熱処理によってもアンモニウムイオンはプロトンに変化するが、本発明の有効吸着量の大きいゼオライトのように、イオン交換操作後の水蒸気加熱処理によっても得ることができる。
- [0033] アンモニウムイオン、一価および二価金属陽イオンへ交換は、塩化物、硝酸化合物、酢酸化合物などの塩類水溶液を用いて行えばよい。アンモニウムイオンの代わりに希薄な酸水溶液をもちいて直接プロトン交換してもよい。またイオン交換はひとつずつのイオンに対して順次交換してもよいし、混合イオン水溶液を用いて1回で交換してもよい。
- [0034] イオン交換方法は特に限定されず、バッチ式だけでなく、一般的に用いられるベルトフィルターのような連続式でイオン交換してもよい。
- [0035] ゼオライト中の交換性陽イオンがプロトンおよび Na^+ である場合、プロトン交換率は30%以上75%以下が好ましく、 Na^+ 交換率は25%以上70%以下が好ましい。
- [0036] ゼオライト中の交換性陽イオンがプロトン、 Na^+ および、 Na^+ 以外の一価金属イオンおよび二価金属イオンの中から選ばれた少なくとも一種の金属イオンである場合、プロトン交換率は30%以上75%以下が好ましく、 Na^+ 交換率と Na^+ 以外の一価金属イオンと二価金属イオン交換率の総和は25%以上70%以下が好ましい。そのうち Na^+ 以外の一価金属イオンと二価金属イオン交換率の総和は1%以上60%以下が好ましく、1%以上30%以下が更に好ましい。
- [0037] 格子定数が24.530から24.625オングストロームであるゼオライトが好適に使用される。Y型ゼオライトは加熱処理などによって骨格を構成するAlが抜け、骨格の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が増加し、格子定数が小さくなることが知られている。格子定数が24.530よりも小さい場合は常温・低圧における水分吸着量が小さく、格子定数が24.625より大きい場合は150°C以下の比較的低い再生温度での水分吸着量が大きく、有効吸着量が小さい。
- [0038] 本発明のゼオライトを含む吸着剤は、ゼオライト中の交換性陽イオンを前述した組成にイオン交換した後、空気もしくは窒素気流下で加熱処理するか、または水蒸気存在下で加熱処理することによって製造される。

- [0039] 空気または窒素気流下での加熱処理は550℃以上の温度で1時間以上行うことが好ましく、600℃以上が更に好ましい。加熱処理温度が低いと150℃以下の比較的低い再生温度での水分吸着量が大きく有効吸着量が小さい。また、加熱処理温度は800℃以下が好ましく、750℃以下が更に好ましい。加熱処理温度が高くなると常温・低圧における水分吸着量が小さくなり、有効吸着量も小さくなる。
- [0040] 水蒸気加熱処理は水蒸気をゼオライトと接触させる方法で、500℃以上の温度で1時間以上行うことが好ましく、550℃以上が更に好ましい。加熱処理時に水蒸気を接触させることによって同じ処理温度でも100℃における水分吸着量を小さくすることができる。水蒸気加熱処理温度もまた、800℃以下が好ましく、750℃以下が更に好ましい。
- [0041] 空気または窒素気流下での加熱処理および水蒸気加熱処理において、用いる装置は、特に限定されず、通常の電気炉や管状炉が好適に使用される。
- [0042] 有効吸着量を評価するための吸着等温線を求める測定装置は特に限定されない。吸着による重量増加を検出して測定する電子天秤やスプリングバランスなどにより容易に測定可能である。
- [0043] 本発明のゼオライトを含む吸着剤は、主成分がゼオライトである吸着剤である。ゼオライトは、粉末のまま用いてもよいし、粉末スラリーをハニカムローターなどに適切な方法でコーティングしたものであってもよい。ゼオライト粉末に適切な量のバインダや成形助剤を混合して粒状成形体としてもよい。粒状成形体の形状は特に限定されず、使用されるシステムの容器の大きさや充填密度を考慮して形状、大きさが選択される。この際に使用されるバインダは特に限定されないが、熱交換を効率的に行うために、熱伝導度を上げる工夫をすることが好ましい。バインダの添加量が多くなると、それに伴い、吸着剤の重量および体積あたりの吸着量が低下する。したがって、バインダの混合比は小さい程よいが、使用条件に耐えうる強度をもつように調整することが好ましい。
- [0044] 粒状成形体はバインダレス成形体でもよい。バインダレス成形体は特公平6-74129号公報に示される、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源および水を主原料とする原料混合物を混練し、所望の形状に成形した後、アルカリ水溶液中で加熱する方法など

によって調製できる。バインダレス成形体は通常の成形体よりもゼオライト分が多く、粒状成形体単位量あたりの有効吸着量が大きいため更に好適に使用される。

- [0045] 本発明における粒状成形体の水分吸着量とは、バインダ分を含まない正味ゼオライト量に換算した水分吸着量であり、粒状成形体の水分吸着量測定値を粒状成形体全重量中のゼオライトの割合で補正して算出する。本発明における粒状成形体の有効吸着量とは、25℃・水蒸気分圧5Torrと100℃・水蒸気分圧15Torrにおける上記水分吸着量の差である。粒状成形体の水分吸着量と粒状成形体の水分吸着量測定値の関係式を下に示す。

- [0046]
$$Q_z = Q_{DM} / X$$

 Q_z : 正味ゼオライトの水分吸着量
 Q_{DM} : 粒状成形体水分吸着量測定値
X: 粒状成形体全重量中のゼオライトの割合

本発明で使用されるゼオライトは熱に対して非常に安定な結晶であり、水分吸着－加熱再生のサイクルを繰り返してもゼオライト構造はほとんど変化せず、有効吸着量の低下もほとんどないことが大きな特徴である。

このゼオライトを含む吸着剤からなるゼオライトー水系ヒートポンプシステム、オープンサイクル水分吸脱着システムは、再生用熱源として低温排熱、コジェネレーション排熱、深夜電力、太陽熱、地熱、温泉熱などを用いることが可能であり且つ有害物質を生成しないため環境負荷が小さく、経済的にも優れている。

- [0047] ゼオライトー水系ヒートポンプシステムは、温度調整機、冷却機、水分除去装置に利用できる。本発明のゼオライトを含む吸着剤は、ゼオライトー水系ヒートポンプシステム、オープンサイクル水分吸脱着システムに用いることができる。。温度調整機は空調機、カーエアコン、低温貯蔵庫、温水機、保温貯蔵庫などである。冷却機は冷蔵庫、冷凍機、製氷機、冷水機、電子機器冷却装置、コンピューターCPU冷却装置、凍結乾燥機などである。水分除去装置は乾燥機、脱水機などである。オープンサイクル水分吸脱着システムはゼオライト吸着剤を有効成分とする除湿ローターを用いた除湿機に利用できる。除湿機は除湿冷房機、除湿空調機などに使用される。

実施例

- [0048] 以下、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0049] 実施例および比較例において、水和はすべて25℃・湿度80%の真空デシケーター内に一晩放置することによって行った。
- [0050] 実施例および比較例において、各特性値は次のように測定した。
- [0051] 交換性金属イオンの組成はICP法によって分析し、残りをプロトンとした。表1および表2のイオン交換率欄のMはNaおよびプロトン以外の交換性陽イオンである。
- [0052] 水分吸着特性評価はすべて減圧下350℃で2時間活性化した後、スプリングバランス法によって25℃と100℃の水分吸着等温線を測定し、25℃・水蒸気分圧5Torrおよび100℃・水蒸気分圧15Torrにおける吸着量を求めた。水分吸着量は水分吸着量測定前の活性化処理後の脱水ゼオライト100gに吸着する水分量であり、粒状成形体の場合はバインダ分を含まない正味ゼオライト量に換算した値である。吸着等温線の一例を図3に示す。
- [0053] 格子定数の値は、水和した吸着剤のX線粉末回折データをパターン分解法の一つであるWPPD法によって解析して得た。
- [0054] 実施例1
- $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対して3当量の MgCl_2 および10当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 Mg^{2+} と NH_4^+ をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。
- [0055] 実施例2〜4
- MgCl_2 のかわりに MnCl_2 (実施例2)、 ZnCl_2 (実施例3)、 $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ (実施例4)を用いた以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。
- [0056] 実施例5〜7
- MgCl_2 のかわりに CaCl_2 を用い、水蒸気加熱温度を500℃(実施例5)、600℃(実施例6)、700℃(実施例7)とした以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その

結果を表1に示す。

[0057] 実施例8および9

MgCl₂のかわりにCaCl₂を用い、CaCl₂とNH₄Clの混合比を変え(実施例8:10当量のCaCl₂および3当量のNH₄Cl、実施例9:10当量のCaCl₂および10当量のNH₄Cl)、表1に示す組成に調整した以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

[0058] 実施例10～12

MgCl₂のかわりにLiClを用い、LiClとNH₄Clの混合比を変え(実施例10:10当量のLiClおよび2当量のNH₄Cl、実施例11:5当量のLiClおよび3当量のNH₄Cl、実施例12:5当量のLiClおよび4当量のNH₄Cl)、且つイオン交換スラリーのpHを7.5から8に調整し、表1に示す組成にした以外は実施例1と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

[0059] 実施例13～15

SiO₂/Al₂O₃モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対してそれぞれ0.5当量(実施例13)、1.5当量(実施例14)、3当量(実施例15)のNH₄Clを溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、NH₄⁺をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0060] 実施例16

SiO₂/Al₂O₃モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対して1当量のKClおよび10当量のNH₄Clを溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、K⁺とNH₄⁺をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0061] 実施例17～21

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAlに対して10当量の MgCl_2 (実施例17)または MnCl_2 (実施例18)または ZnCl_2 (実施例19)または CaCl_2 (実施例20)または LiCl (実施例21)およびゼオライト中のAlに対して10当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、それぞれ Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Li^{+} と NH_4^{+} にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、空気気流下、500℃で1時間の加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表1に示す。

[0062] 実施例22

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対して3当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 Na^{+} と NH_4^{+} にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、空気気流下、550℃で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0063] 実施例23および24

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対して1.5当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 Na^{+} と NH_4^{+} にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、空気気流下、600℃(実施例23)および700℃(実施例24)で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0064] 実施例25および26

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対して3当量の CaCl_2 および10当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 Ca^{2+} と NH_4^{+} にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、空気気流下、600℃(実施例25)および700℃(実施例26)で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着

特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0065] 実施例27および28

CaCl_2 のかわりに MgCl_2 (実施例27) および ZnCl_2 (実施例28) を用い、表1に示す組成にした以外は実施例21と同様の処理と測定を行った。その結果を表1に示す。

[0066] 実施例29および30

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 4.8 のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-301N AA)をゼオライト中のAl量に対してそれぞれ1.5当量(実施例29)、3当量(実施例30)の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 NH_4^+ をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0067] 実施例31

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 5.6 のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対して10当量の CaCl_2 および15当量の LiCl および10当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、 Ca^{2+} と Li^+ と NH_4^+ をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。Na以外の一価および二価イオン交換率の総和は25%であり、Caイオンが18%、Liイオンが7%であった。

[0068] 実施例32

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 5.6 のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)とバインダを100:25の比で混合・混練し造粒後、600℃で3時間焼成して粒状成形体を作製した。粒状成形体中の正味ゼオライト中のAl量に対して3当量の CaCl_2 および10当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に粒状成形体を25℃で20時間放置した後、固定床カラムに粒状成形体を移し、上澄み液を更に50℃で20時間循環し、 Ca^{2+} と NH_4^+ にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、

組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0069] 実施例33

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)とバインダを100:25の比で混合・混練し造粒後、600℃で3時間焼成して粒状成形体を作製した。粒状成形体中の正味ゼオライト中のAl量に対して3当量の NH_4Cl を溶解した水溶液で固定床カラムにて50℃で20時間循環し、 NH_4^+ をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0070] 実施例34

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)とバインダを100:25の比で混合・混練し造粒後、600℃で3時間焼成して粒状成形体を作製した。粒状成形体中の正味ゼオライト中のAl量に対して3当量の CaCl_2 および10当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に粒状成形体を25℃で20時間放置した後、固定床カラムに粒状成形体を移し、上澄み液を更に50℃で20時間循環し、 Ca^{2+} と NH_4^+ にイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した後、空気気流下、700℃で1時間の加熱処理を行った。水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0071] 実施例35

出発物質を特公平6-74129号公報に示される方法によって合成したバインダレス成形体を粒状成形体中の正味ゼオライト中のAl量に対して3当量の NH_4Cl を溶解した水溶液で固定床カラムにて50℃で20時間循環し、 NH_4^+ をイオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、600℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表1に示す。

[0072] [表1]

| 実施例 | イオン交換率(%) | | | 水分吸着量(g/100g-ゼオライト) | | | 格子定数 |
|-----|-----------|----|----|---------------------|------------------|----------------|--------|
| | M | Na | H | ①25℃ /5torr | ②100℃ /15torr | 有効吸着量 (①-②) | |
| 1 | 9 | 32 | 59 | 29 | 10 | 19 | 24.597 |
| 2 | 10 | 31 | 59 | 30 | 10 | 20 | 24.611 |
| 3 | 10 | 30 | 60 | 29 | 10 | 19 | 24.604 |
| 4 | 8 | 34 | 58 | 28 | 9.5 | 18.5 | 24.624 |
| 5 | 13 | 31 | 56 | 32 | 14 | 18 | 24.625 |
| 6 | 13 | 31 | 56 | 30 | 10 | 20 | 24.615 |
| 7 | 13 | 31 | 56 | 29 | 9 | 20 | 24.602 |
| 8 | 33 | 31 | 36 | 32 | 14.5 | 17.5 | 24.624 |
| 9 | 22 | 30 | 48 | 31.5 | 12 | 19.5 | 24.620 |
| 10 | 24 | 36 | 40 | 30.5 | 12.5 | 18 | 24.622 |
| 11 | 12 | 35 | 53 | 32 | 11 | 21 | 24.615 |
| 12 | 11 | 35 | 54 | 31 | 10.5 | 20.5 | 24.603 |
| 13 | — | 62 | 38 | 31 | 11.5 | 19.5 | 24.619 |
| 14 | — | 43 | 57 | 30.5 | 10 | 20.5 | 24.610 |
| 15 | — | 37 | 63 | 29 | 8.5 | 20.5 | 24.600 |
| 16 | 10 | 30 | 60 | 30 | 9.5 | 20.5 | 24.618 |
| 17 | 21 | 31 | 48 | 34 | 19 | 15 | 24.637 |
| 18 | 21 | 31 | 48 | 33 | 18 | 15 | 24.639 |
| 19 | 24 | 30 | 46 | 33 | 18 | 15 | 24.629 |
| 20 | 22 | 30 | 48 | 33 | 18 | 15 | 24.634 |
| 21 | 24 | 36 | 40 | 33 | 17 | 16 | 24.632 |
| 22 | — | 37 | 63 | 33 | 15 | 18 | 24.620 |
| 23 | — | 43 | 57 | 33 | 15 | 18 | 24.622 |
| 24 | — | 43 | 57 | 32.5 | 12.5 | 20 | 24.613 |
| 25 | 13 | 31 | 56 | 34 | 17 | 17 | 24.624 |
| 26 | 13 | 31 | 56 | 32 | 12 | 20 | 24.621 |
| 27 | 9 | 32 | 59 | 32 | 12 | 20 | 24.607 |
| 28 | 10 | 30 | 60 | 31.5 | 11.5 | 20 | 24.601 |
| 29 | — | 44 | 56 | 29.5 | 10 | 19.5 | 24.613 |
| 30 | — | 37 | 63 | 28.5 | 9.5 | 19 | 24.589 |
| 31 | 25 | 30 | 45 | 32 | 11.5 | 20.5 | 24.622 |
| 32 | 13 | 31 | 56 | 34 | 15 | 19 | 24.592 |
| 33 | — | 37 | 63 | 32.5 | 12.5 | 20 | 24.594 |
| 34 | 13 | 31 | 56 | 32.5 | 15 | 17.5 | 24.617 |
| 35 | — | 37 | 63 | 29.5 | 9 | 20.5 | 24.602 |

[0073]

比較例1〜3

表2に示す一般的なシリカゲル(比較例1:シリカゲル-A型、比較例2:シリカゲル-B型、比較例3:日本シリカ工業製/商品名ラボナイト)を水和し、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表2に示す。

[0074] 比較例4

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=2.0のLTA型ゼオライト(東ソー製/商品名A-4)を水和

した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表2に示す。

[0075] 比較例5および6

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=2.0のLTA型ゼオライト(東ソー製/商品名A-4)をゼオライト中のAl量に対して10当量の MgCl_2 (比較例5)または CaCl_2 (比較例6)を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表2に示す。

[0076] 比較例7

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=2.5のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名F-9)を水和後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表2に示す。

[0077] 比較例8および9

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=2.5のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名F-9)をゼオライト中のAl量に対して10当量の MgCl_2 (比較例5)または CaCl_2 (比較例6)を溶解した水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表2に示す。

[0078] 比較例10

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=20の β 型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-920NHA)を水和後、組成分析および水分吸着特性評価を行った。その結果を表2に示す。

[0079] 比較例11

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320NAA)を水和後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表2に示す。

[0080] 比較例12~14

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320NAA)をゼオライト中のAl量に対して10当量の MgCl_2 水溶液(比較例12)または MnCl_2 水溶液(比較例13)または LiCl 水溶液(比較例14)中に添加、60℃で20時間攪

拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表2に示す。

[0081] 比較例15

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.6のFAU型ゼオライト(東ソー製/商品名HSZ-320N AA)をゼオライト中のAl量に対して10当量の LaCl_3 水溶液中に添加、60℃で20時間攪拌し、イオン交換した。これを純水で洗浄後、75℃で乾燥した。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表2に示す。

[0082] 比較例16

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=5.0のFAU型ゼオライトをゼオライト中のAl量に対して12当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加、85℃で1時間攪拌してイオン交換し、純水で洗浄した。以上のイオン交換・洗浄を更に2回繰り返した後、75℃で乾燥した。水和後、電気炉内に粉末を入れ、650℃で1時間水蒸気加熱処理を行った。再び水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表2に示す。

[0083] 比較例17

比較例16で調整したゼオライトを用い、その全Al量に対して5当量の NH_4Cl を溶解した水溶液中に添加した後、HClを加えてpHを4以下に調整し、85℃で1時間攪拌した。純水で洗浄、水和した後、組成分析および水分吸着特性評価および格子定数測定を行った。その結果を表2に示す。

[0084] [表2]

| 比較例 | イオン交換率(%) | | | 水分吸着量(g/100g-ゼオライト) | | | 格子定数 |
|-----|-----------|------|-----|---------------------|------------------|----------------|--------|
| | M | Na | H | ①25℃ /5torr | ②100℃ /15torr | 有効吸着量 (①-②) | |
| 1 | — | — | — | 10 | 3 | 7 | |
| 2 | — | — | — | 5 | 2 | 3 | |
| 3 | — | — | — | 9 | 3 | 6 | |
| 4 | — | 100 | 0 | 26.5 | 21.5 | 5 | |
| 5 | 54 | 46 | 0 | 34 | 23 | 11 | |
| 6 | 90 | 10 | 0 | 25 | 22 | 3 | |
| 7 | — | 100 | 0 | 31 | 23 | 8 | 24.946 |
| 8 | 74 | 26 | 0 | 37 | 28 | 9 | 24.909 |
| 9 | 91 | 9 | 0 | 33 | 20 | 13 | 24.871 |
| 10 | — | <0.5 | 100 | 15 | 7 | 8 | |
| 11 | — | 100 | 0 | 30 | 16 | 14 | 24.634 |
| 12 | 69 | 31 | 0 | 36 | 25 | 11 | 24.610 |
| 13 | 71 | 29 | 0 | 33 | 18.5 | 14.5 | 24.620 |
| 14 | 74 | 26 | 0 | 29 | 16 | 13 | 24.625 |
| 15 | 53 | 36 | 11 | 24.5 | 7 | 17.5 | 24.679 |
| 16 | — | 19 | 81 | 25 | 9 | 16 | 24.522 |
| 17 | — | 3 | 97 | 26.5 | 10 | 16.5 | 24.541 |

産業上の利用可能性

[0085] 本発明のゼオライトを含む吸着剤は、ゼオライト-水系ヒートポンプシステム、オープンサイクル水分吸脱着システムに用いることができる。このゼオライトを含む吸着剤からなるゼオライト-水系ヒートポンプシステム、オープンサイクル水分吸脱着システムは、再生用熱源として低温排熱、コジェネレーション排熱、深夜電力、太陽熱、地熱、温泉熱などを用いることが可能であり且つ有害物質を生成しないため環境負荷が小さく、経済的にも優れている。

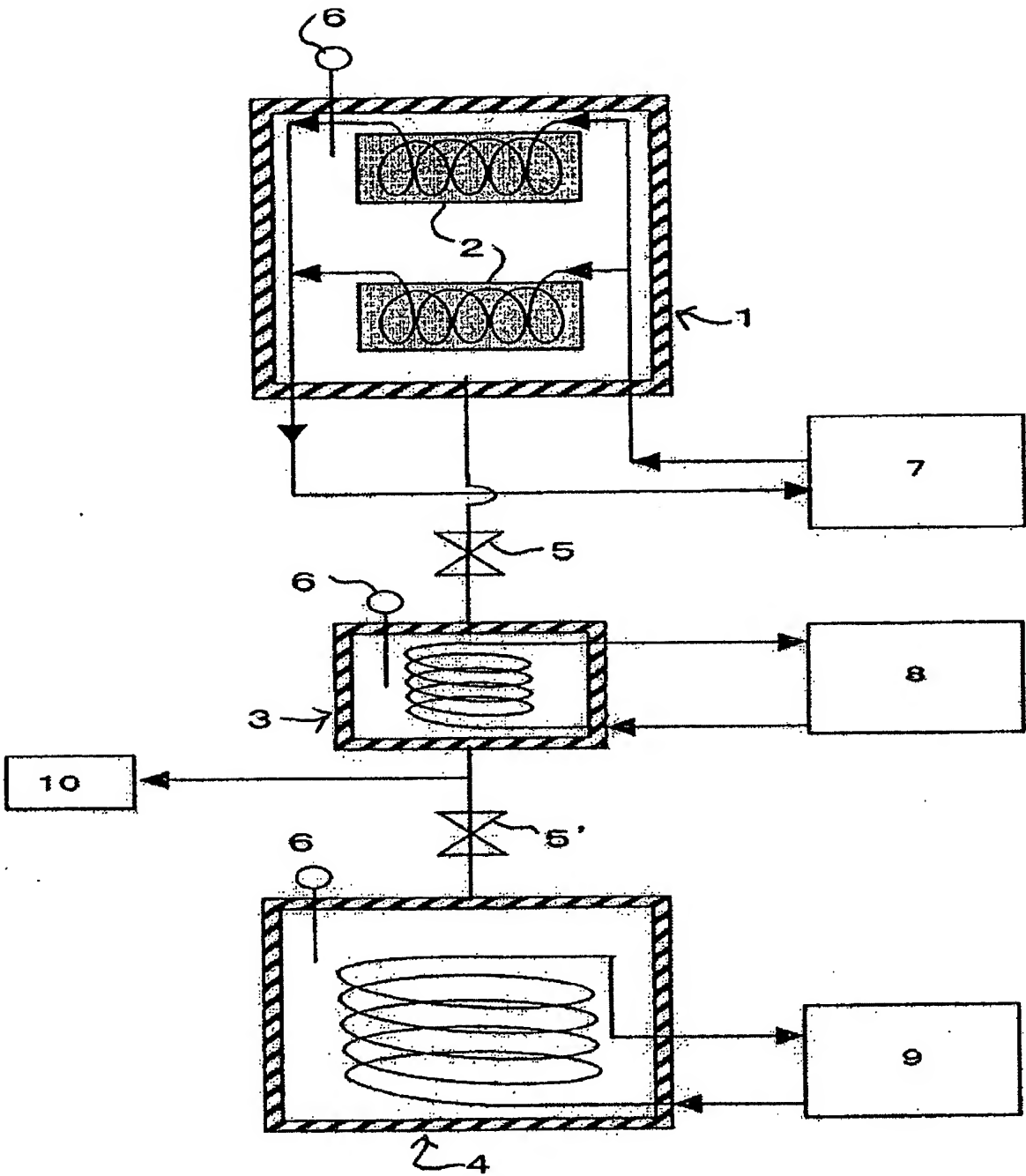
[0086] ゼオライト-水系ヒートポンプシステムは、温度調整機、冷却機、水分除去装置に利用できる。温度調整機は空調機、カーエアコン、低温貯蔵庫、温水機、保温貯蔵庫などである。冷却機は冷蔵庫、冷凍機、製氷機、冷水機、電子機器冷却装置、コンピュータCPU冷却装置、凍結乾燥機などである。水分除去装置は乾燥機、脱水機などである。オープンサイクル水分吸脱着システムはゼオライト吸着剤を有効成分とする除湿ローターを用いた除湿機に利用できる。除湿機は除湿冷房機、除湿空調機などに使用される。

請求の範囲

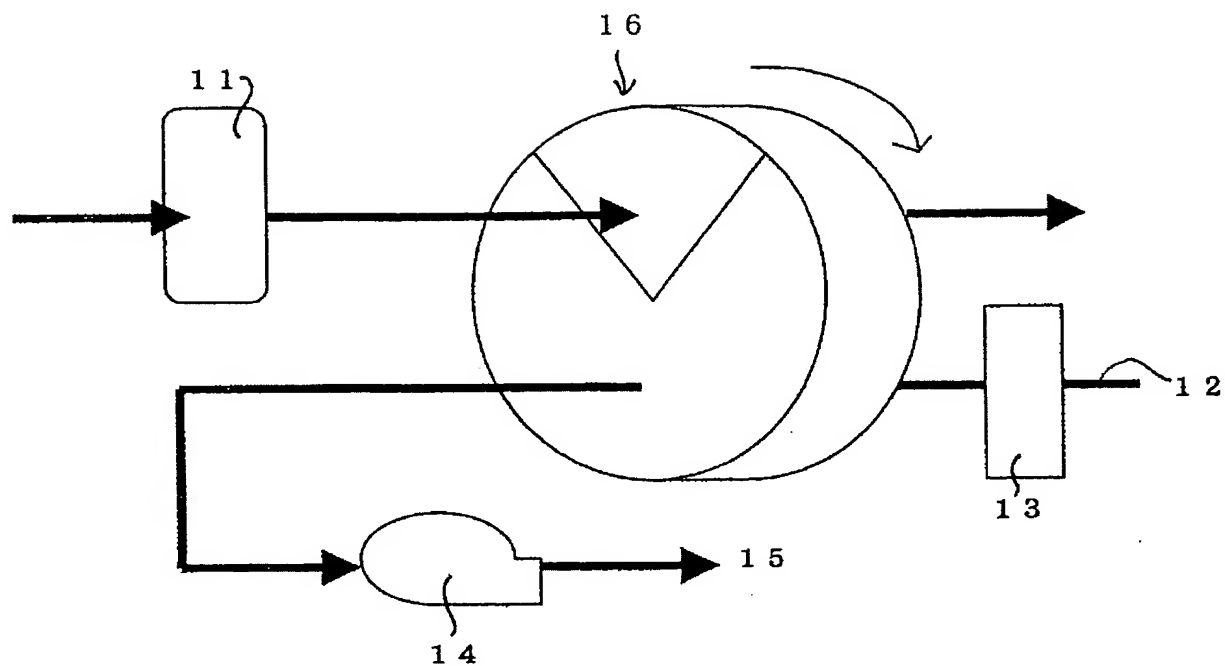
- [1] 25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量が28重量%以上であり、且つ、25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量と100℃・水蒸気分圧15Torrにおける水分吸着量との差が15重量%〜25重量%であることを特徴とするヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤。
- [2] 25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量と100℃・水蒸気分圧15Torrにおける水分吸着量との差が17重量%〜25重量%である請求項1記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤。
- [3] 25℃・水蒸気分圧5Torrにおける水分吸着量と100℃・水蒸気分圧15Torrにおける水分吸着量との差が19重量%〜25重量%である請求項1記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤。
- [4] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3以上のFAU型ゼオライト構造である請求項1〜3のいずれかに記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤。
- [5] プロトン交換率が30%以上75%以下であり、残りの陽イオンは、 Na^+ であるか、または、 Na^+ および、 Na^+ 以外の一価金属イオンおよび二価金属イオンの中から選ばれた少なくとも一種の金属イオンである、請求項1〜4のいずれかに記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤。
- [6] 格子定数が24.530から24.625オングストロームである、請求項5に記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤。
- [7] ゼオライト中の交換性陽イオンをイオン交換した後、空気または窒素気流下、加熱処理することを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤の製造方法。
- [8] ゼオライト中の交換性陽イオンをイオン交換した後、水蒸気存在下、加熱処理することを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤の製造方法。
- [9] 請求項1〜6のいずれかに記載のヒートポンプ用ゼオライトを含む吸着剤からなるゼオライトー水系ヒートポンプシステム。
- [10] 請求項9に記載のゼオライトー水系ヒートポンプシステムを利用する温度調整機。

- [11] 請求項9に記載のゼオライトー水系ヒートポンプシステムを利用する冷却機。
- [12] 請求項9に記載のゼオライトー水系ヒートポンプシステムを利用する水分除去装置。
- [13] 請求項1〜6のいずれかに記載の吸着剤からなるオープンサイクル水分吸脱着システム。
- [14] 請求項13に記載のオープンサイクル水分吸脱着システムを利用する除湿機。

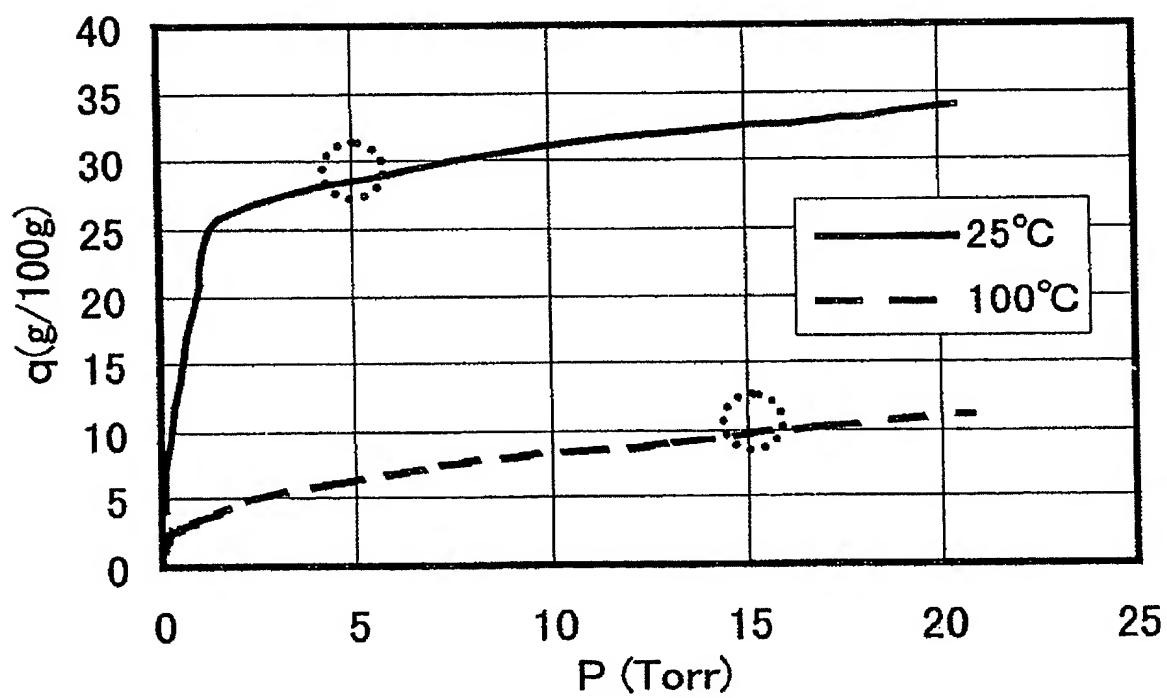
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010819

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01J20/18, F25B17/08, C01B39/02, C01B39/20 | | |
|--|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01J20/16-20/18, F25B17/08, C01B39/02, C01B39/20 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X A | JP 2002-28482 A (Tosoh Corp.), 29 January, 2002 (29.01.02), Claims; Par. Nos. [0010], [0014]; example 12 (Family: none) | 1-12 13, 14 |
| X A | JP 2003-114067 A (Mitsubishi Chemical Corp., Denso Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; Par. No. [0018]; examples (Family: none) | 1-4, 9-14 5-8 |
| X A | WO 2002/066910 A1 (Mitsubishi Chemical Corp., Denso Corp.), 29 August, 2002 (29.08.02), Claims; page 19, line 3 to page 20, line 10 & EP 1363085 A1 & JP 2003-240382 A | 1-4, 9-14 5-8 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 21 October, 2004 (21.10.04) | | Date of mailing of the international search report 09 November, 2004 (09.11.04) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010819

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X | JP 2004-132690 A (Denso Corp., Mitsubishi Chemical Corp.), 30 April, 2004 (30.04.04), Claims; Par. Nos. [0084], [0172]; examples (Family: none) | 1-4, 9-11 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/010819

A 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/18, F25B17/08, C01B39/02, C01B39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/16-20/18, F25B17/08, C01B39/02, C01B39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|----------------------|
| X A | JP 2002-28482 A (東ソー株式会社) 2002. 0 1. 29, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0014】, 実施例 12 (ファミリーなし) | 1-12 13, 14 |
| X A | JP 2003-114067 A (三菱化学株式会社, 株式会社デ ンソー) 2003. 04. 18, 特許請求の範囲, 【001 8】, 実施例 (ファミリーなし) | 1-4, 9- 14 5-8 |
| X | WO 2002/066910 A1 (三菱化学株式会社, 株式会社 デンソー) 2002. 08. 29, 特許請求の範囲, 第19頁第 | 1-4, 9- 14 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柴田 昌弘

4 Q

9842

電話番号 03-3581-1101 内線 3467

C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | 3行-第20頁第10行 & EP 1363085 A1 & JP 2003-240382 A | 5-8 |
| PX | JP 2004-132690 A (株式会社デンソー, 三菱化学株 式会社) 2004.04.30, 特許請求の範囲, 【008 4】, 【0172】, 実施例 (ファミリーなし) | 1-4, 9- 11 |